

# 高周波用誘電体コンポジット開発におけるセラミックス粉体フィラー Ceramics Fillers in Dielectric Composites for High Frequency Applications

今井 祐介  
Yusuke IMAI

産業技術総合研究所 主任研究員  
Senior Researcher, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

## Abstract

Recent development of high frequency technologies induces strong demands for better dielectric substrate materials with adequate dielectric constant and low dielectric loss. Polymer-based composites filled with high-Q ceramics fillers are the promising candidates for such applications. Magnesium oxide (MgO) and hexagonal boron nitride (hBN) particles were studied as high-Q ceramics fillers. Both fillers were found to be suitable as constituents of low loss composites. In the case of MgO, it was found that the particle size affected the  $\tan \delta$  values of composites and larger particle, typically on the order of micrometer, was required to obtain low loss composites. Anisotropic shape of the fillers was effective to improve the temperature dependent properties of the composites.

## 1. はじめに

近年、いわゆるマイクロ波・ミリ波領域と呼ばれる高周波領域が注目を集めている<sup>1)</sup>。広帯域性、直進性、透過性といった高周波の特徴を活かすことで、さまざまな分野への応用が広がっている(図1)。情報通信分野においては、7Gbit/秒近い超高速無線伝送

を実現する60GHz帯無線LAN規格WiGig対応機器の普及が2014年内にも始まると見られている<sup>2)</sup>。自動車関連分野では、衝突回避システムとしてミリ波レーダの活用が進んでいる<sup>3)</sup>。また、爆発物等従来の手法では検出の困難な危険物の検知技術としてミリ波イメージング装置の開発が進められている<sup>4)</sup>。

これら各種高周波デバイスでは、基板、共振器、フ



図1 高周波技術の応用分野

イルタ、アンテナ等の部材として誘電体がいられる。高周波用の誘電体材料としては、低誘電率・低誘電損失性が求められ、さらにさまざまな機械的特性・熱特性等（低熱膨張，高抗折強度等）が要求される。近年、これらの特性を高度に満たす材料系として、ポリマー系のマトリックスにセラミックス粉体をフィラーとして充填したコンポジット系が注目されている。本講演では、特にフィラーの種類や粒径・形状が、得られるコンポジットの特性に与える影響を中心に、我々の研究を紹介する。

## 2. 高周波用途に適した誘電材料

### 2.1 高周波用途に求められる誘電特性

誘電体材料の比誘電率  $\epsilon_r$  は、信号の伝播速度とデバイスの大きさの双方に関わっている。誘電媒体中での電磁波の伝播速度  $V$  は式 1

$$V = C / \sqrt{\epsilon_r} \quad (C: \text{真空中での光速}) \quad (1)$$

で表され、 $\epsilon_r$  が低いほど伝播速度が速くなる。すなわち、信号の伝播遅延を低減するためには、低い誘電率が求められることになる。一方で、誘電体デバイスの大きさは対象とする電磁波の波長  $\lambda$  に比例する。

$$\lambda = V / f = C / f \sqrt{\epsilon_r} \quad (f: \text{周波数}) \quad (2)$$

式 2 から、ある周波数  $f$  において、誘電体中の波長  $\lambda$  は誘電率が大きいほど短くなり、デバイスの小型化に繋がることがわかる。ただし、非常に周波数の高い領域においては、デバイスサイズの極端な小型化は製造歩留まりの低減に繋がる場合もある。このように、高周波用誘電体の誘電率はそのデバイス設計に大きく影響を与えるものであり、適切な値に調整することができるが望ましい。

一方、式 3 のように、伝播信号の減衰の程度を表す減衰定数  $\alpha$  は周波数  $f$ 、比誘電率の平方根、誘電正接  $\tan \delta$  の積にほぼ比例する。

$$\alpha \cong 2\pi f \sqrt{\epsilon_r} \tan \delta / C = (2\pi / \lambda) \cdot \tan \delta \quad (3)$$

誘電体デバイスの多くの用途では、 $\tan \delta$  は小さいほど良いと言えるが、高周波とはすなわち  $f$  が大きいことであるので、高周波用途では特に低い  $\tan \delta$  が重要な特性となる。

### 2.2 主な誘電材料の誘電特性

主な誘電材料としては、ポリマー系とセラミックス系が考えられる。図 2 にそれぞれの材料系の高周波域における典型的な誘電特性を示す。セラミックス系材

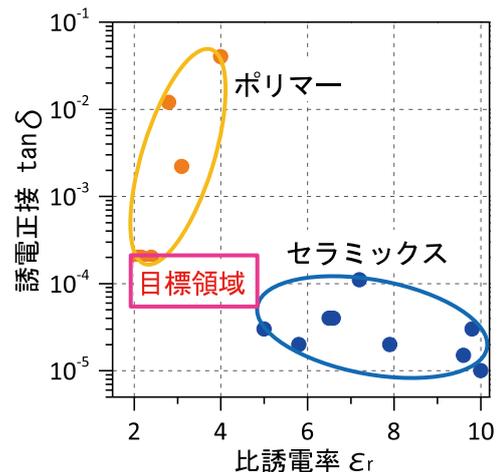


図 2 主な誘電材料の誘電特性

料には、非常に低い  $\tan \delta$  を有する組成があるが、一方で  $\epsilon_r$  の低減には限界があり、5 以下の値の実現は非常に難しい。対してポリマー系の材料は一般に低い  $\epsilon_r$  を示す一方で、 $\tan \delta$  は比較的大きいものが多い。すなわち、低  $\epsilon_r$  ・低  $\tan \delta$  という特性を単独の材料系で満たすことは困難であると言える。そこで我々は、セラミックスフィラー充填ポリマーコンポジット系に着目し、前記の要求特性を満たす条件についての検討を行なった。ここで注意を払うべきは、図 2 に示したセラミックス系材料の特性は、焼結されたセラミックス基板の特性であるという点である。フィラーとして粉末状のセラミックスを用いる場合、粉体表面の存在や結晶化度の違い等に由来して、コンポジットの特性は成分の特性を単に平均化したものにはならないことが予想される。本講演では、特にフィラーの各性状が特性に及ぼす影響についての検討結果を紹介する。

また、機械的・熱的特性に関しても、セラミックス系は熱伝導特性や剛性に優れるものの衝撃に弱く、ポリマー系は熱膨張率や耐熱性などの課題が多い。これらの課題を克服し、材料の実用特性を向上する方法論としても、フィラー充填コンポジットは有望であると考えられる。

## 3. 高周波用セラミックスフィラー充填ポリマーコンポジット

マトリックスポリマーとしては、アイソタクティックポリプロピレン (iPP) を用いて検討を進めた。iPP の誘電特性は  $\epsilon_r = 2.2$ ,  $\tan \delta = 1.0 \times 10^{-4}$  で、ポリマー材料の中でも低い  $\epsilon_r$ 、特に低い  $\tan \delta$  を有してい

る。また、比較的良好な機械・熱特性を持ち、成形性に優れる、といった特徴を有する。以下では、いくつかのセラミックスフィラー系について、iPP とのコンポジット試料を作成し、各特性を評価した結果から、高周波誘電体コンポジットに向けたフィラーという観点で議論を行なう。

### 3.1 酸化マグネシウム系フィラー（粒径の影響）

酸化マグネシウム (MgO) は  $\epsilon_r=9.6$ ,  $\tan \delta=2.0 \times 10^{-5}$  と極めて低い  $\tan \delta$  値を持つことから有望な高周波向け誘電体フィラーであると考えられた。また、高い熱伝導率 (60W/m・K), 低密度 (3.6g/cm<sup>3</sup>), 低硬度 (モース硬度 6 程度) 等、フィラーとして優れた特性を有する。

平均粒径の異なる MgO 粒子を用いてコンポジットを作成し、誘電特性を評価した<sup>5)</sup>。誘電特性は、空洞共振法<sup>6)</sup>により、約12GHz に共振周波数を持つ空洞共振器を用いて室温で測定した。その結果、平均粒径の小さい (50, 200nm) MgO を用いた場合に、 $\tan \delta$  値が顕著に増大する傾向が見られた。一般に、セラミックス粉体の表面には水酸基等の極性官能基が存在し、この極性基の存在は誘電損失の増大に繋がると考えられる。平均粒径の小さいフィラーは単位体積あたりの粒子表面積が大きく、したがって表面極性基の影響によってコンポジットの  $\tan \delta$  が増大したものと考えられた。比較的大きな平均粒径 (1, 5, 10  $\mu\text{m}$ ) の MgO コンポジットの  $\tan \delta$  値の MgO 充填量依存性を図 3 に示す。全ての組成で  $\tan \delta < 2 \times 10^{-4}$  の非常に低い値が得られており、大きな粒径の MgO を用いることで  $\tan \delta$  値の低いコンポジットを得ることが示された。一方で、データを詳細に見ると、

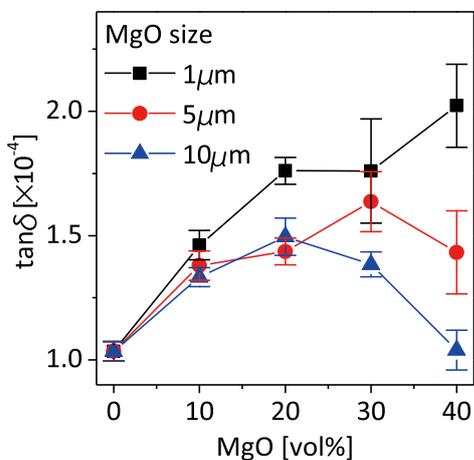


図 3 iPP/MgO コンポジットの誘電正接

1  $\mu\text{m}$  の MgO の場合は充填量と共に  $\tan \delta$  値が増大するのに対し、より大きな MgO の場合は高充填時に  $\tan \delta$  値が減少に転じている。MgO 自体は iPP よりも低い  $\tan \delta$  値を有するため、大粒径化等の手段により表面極性基の影響を抑えれば、コンポジット化による  $\tan \delta$  値の低減の可能性を示唆していると考えられる。

図 4 に  $\epsilon_r$  の組成依存性を示す。 $\tan \delta$  とは異なり、 $\epsilon_r$  は粒径依存性を示さず、充填量の増加と共に増加する。比誘電率の値は表面の影響を大きく受けないことを示している。ここで、組成による比誘電率の変化についての考察を試みる。コンポジットの特性は、構成成分の特性と組成だけで決まるわけではなく、混合状態や各成分のコンポジット特性への寄与の仕方に依存する。さまざまな複合則が提案されているが、電磁波と物質との相互作用に関しては、有効均場理論の適用が有効と考えられる<sup>7)</sup>。

有効平均場理論は図 5 の式で表される。成分  $a$  と成分  $b$  がコンポジット  $c$  を構成すると考え、成分  $a$  と  $b$  が分散されるマトリックス  $m$  に関する仮定によって

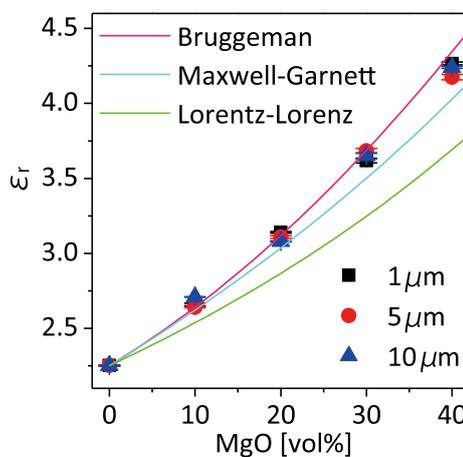


図 4 iPP/MgO コンポジットの比誘電率

#### 有効平均場理論

$$\frac{\epsilon_c - \epsilon_m}{\epsilon_c + 2\epsilon_m} = \phi_a \cdot \frac{\epsilon_a - \epsilon_m}{\epsilon_a + 2\epsilon_m} + \phi_b \cdot \frac{\epsilon_b - \epsilon_m}{\epsilon_b + 2\epsilon_m}$$

Lorentz-Lorenz  $\epsilon_m = 1$  (vacuum)

Maxwell-Garnett  $\epsilon_m = \epsilon_b$  ( $\phi_a < \phi_b$ )

Bruggeman  $\epsilon_m = \epsilon_c$

図 5 有効平均場理論

3種類に分けられる。これらの理論に基づく推計値と実測値を比較すると、コンポジットの $\epsilon_r$ に関しては、Bruggeman式が最も良い一致を示した。一方、コンポジットの熱伝導率について同様の解析を行なったところ、熱伝導に関してはMaxwell-Garnett式が良い推定値を与えることを見出している。

### 3.2 酸化マグネシウムウイスカ系フィラー（形状異方性の影響）

前節の検討で、MgOが高周波コンポジット用フィラーとして有望であることが見出された。これを元に、さらに温度依存特性等の向上を目指して、異方形状を有するMgOウイスカのフィラーとしての適用を試みた。MgOウイスカは、溶液法で調製した柱状形状を有する炭酸マグネシウム系前駆体を高温（1200, 1600°C）で焼成することで合成した<sup>8)</sup>。X線回折により、いずれの焼成温度でもMgO単一相に変化していること、また、より高温での焼成により結晶性が向上することを確認した。図6(a)に代表的なSEM観

察像を示す。長軸約10 $\mu$ m、短軸約1 $\mu$ mのMgOウイスカが得られている。

MgOウイスカコンポジットの $\epsilon_r$ は、前節の結果と同様に、種類による依存性は示さず、組成に応じた値を取った。 $\tan\delta$ は、前節で用いた10 $\mu$ mの平均粒径の立方形状MgOコンポジットと比べると、フィラー充填量と共に増大する傾向を示した（図6(b)）。しかしながら、1600°C焼成ウイスカでは1200°C焼成ウイスカと比べて減少しており、フィラーの結晶性が低 $\tan\delta$ 化に有効であることが示された。

ウイスカを用いることによって、温度依存特性の大幅な改善を図ることができた。図6(c)は $\epsilon_r$ の温度変化を示す温度係数(TC $\epsilon_r$ )の組成依存性である。実用上、温度変化に対する $\epsilon_r$ の変化はできる限り小さいことが望ましい。iPPは約-250ppm/°Cであり、温度の上昇につれて $\epsilon_r$ が減少することを示す。立方形状MgOの充填でもTC $\epsilon_r$ の絶対値は減少するが、ウイスカを用いることによって、大幅に温度変化を抑制することができている。これは、異方形状を有する

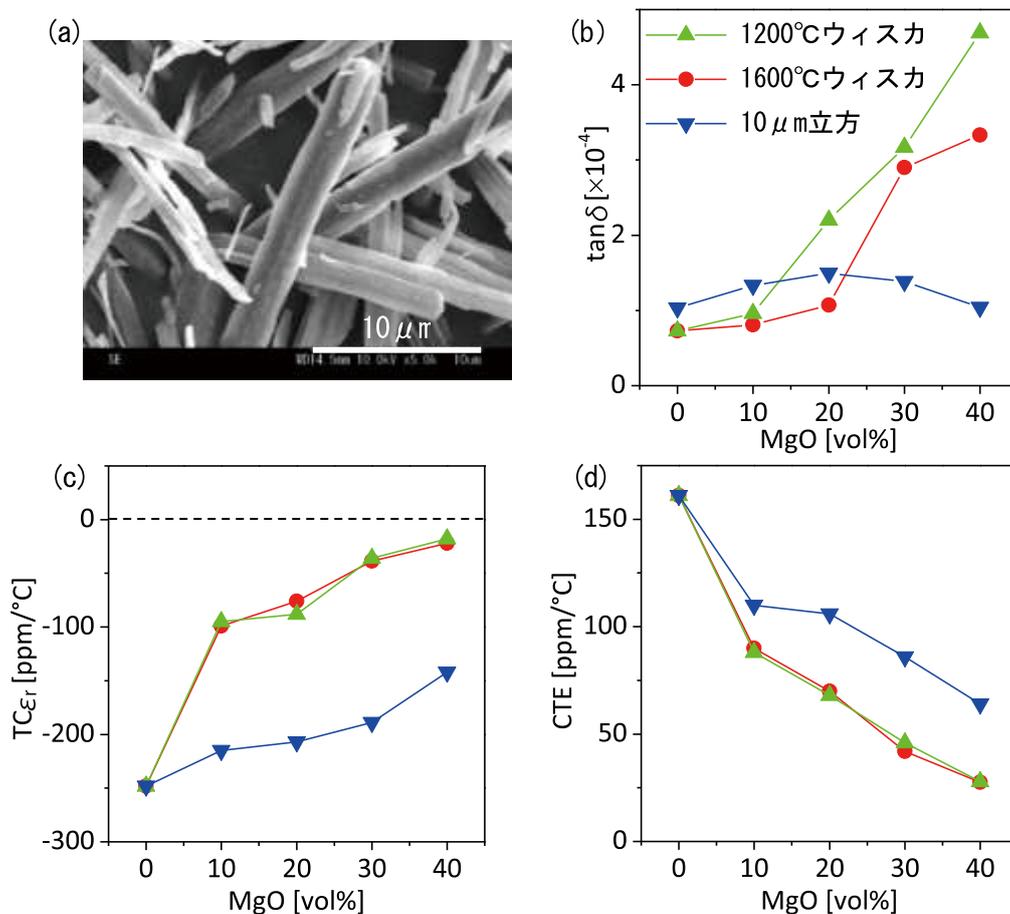


図6 (a)MgO ウイスカのSEM像, (b)iPP/MgO ウイスカコンポジットの誘電正接, (c) 比誘電率の温度係数, (d) 熱膨張率

フィラーを用いたことによって、熱膨張の効果的な抑制 (図 6 (d)) がなされたことに対応する結果であると考えられる。また、熱伝導率の向上も認められた。

### 3.3 六方晶窒化ホウ素 (形状異方性とフィラー配向の影響)

六方晶窒化ホウ素 (hexagonal BN; hBN) は板状の形状を持つセラミックス粒子であり、板面内方向に非常に高い熱伝導率を有する (面内200W/m・K, 積層2 W/m・K) ことから、熱伝導フィラーとして注目を集めている。このhBNについて、高周波誘電体フィラーとしての検討を行なった<sup>9)</sup>。特に、フィラーの配向性が特性に及ぼす影響に着目し、異なる成形方法 (プレス成形, 射出成形) を用いて、コンポジット内でのhBNフィラーの配向の異なる試料を作成した。X線回折およびSEM観察 (図 7 (c)) より、射出成形ではhBNフィラーはほぼ試料板面に平行に配向しており、一方プレス成形ではよりランダムな配向を取っていることを確認した。

iPP/hBNコンポジットの誘電特性を図 7 (a) に示す。tan  $\delta$  は  $3 \times 10^{-4}$  以下の低い値を保っており、hBNも低tan  $\delta$ コンポジット用フィラーとして有望であることが示された。hBNは $\epsilon_r$ についても異方性を有しており (面内6.85, 積層5.06)、また、空洞共振法では面内の $\epsilon_r$ を測定しているため、フィラーの面内配向の割合の多い射出成形試料の方が若干高い測定値を示していると考えられる。

フィラー配向の影響は、試料の板厚方向の熱伝導率に強く現れた (図 7 (b))。射出成形試料では、hBNフィラーは板に平行に配向しており、これは板厚方向

に向かうフィラーの熱伝導率は低いことに対応する。実際、射出成形試料の実測値は、Maxwell-Garnett (M-G) 式を用いてフィラーが面内方向に配向した場合について推計した値と比較的良好一致を示している (図 7 (b) 内青破線)。一方、プレス成形試料では、板厚方向にhBNフィラーが配向する割合が増加し、その結果、hBNの高い面内熱伝導率が、コンポジットの板厚方向の熱伝導率の向上に寄与することができる。しかしながら、フィラーが完全に板厚方向に配向した場合の熱伝導率についてのM-G式による推計値は、プレス成形試料が実際に示した熱伝導率よりもかなり低い値となった (同青実線)。この結果は、M-G式の仮定に由来する。M-G式では、フィラーは互いに孤立してマトリックス内に分散されていることが仮定されている。射出成形試料ではhBNは互いに平行に分散されており、板厚方向についてはフィラー間の接触はあまり起こらず、その結果M-G式と実測値が一致したと考えられる。一方、プレス成形試料の場合、ランダムに配向したhBNフィラーは孤立しておらず、互いに接触してネットワークを形成し、その結果、熱伝導に関するパーコレーションが生じ、有効平均場理論に基づく理論値よりもはるかに高い熱伝導率が得られたものと考えられる。すなわち、異方形状フィラーの配向だけでなく、その分散構造の制御がコンポジットの特性に大きく影響することを示している。

## 4. おわりに

いくつかの事例で示したように、セラミックス粉体フィラー充填ポリマーコンポジット材料は、高周波用

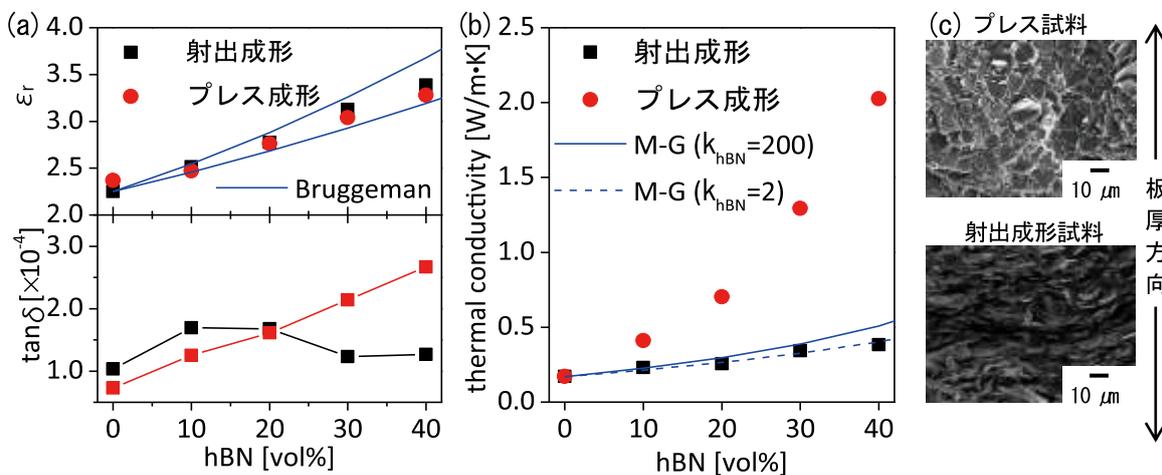


図 7 (a) iPP/hBN コンポジットの誘電特性, (b) 熱伝導性, (c) 破断面の SEM 像

途に向けた誘電体材料として有望であると考えられる。我々は、より優れた特性を示す材料探索を通じて高周波用コンポジット誘電体材料の材料設計指針の確立を目指すと共に、デバイス化に向けた課題解決に取り組んでいる。

## 5. 謝辞

本講演で紹介した研究は、名城大学理工学研究科の菅章紀准教授、高橋奨氏、小川宏隆教授、産総研の堀田裕司氏との共同研究の成果です。

### 参考文献

- 1) ミリ波高速無線伝送システムに関する調査検討会, “ミリ波高速無線伝送システムに関する調査検討報告書”, 総務省信越総合通信局発行, 2010年3月.
- 2) “飛び立つかWiGig”, 日経エレクトロニクス2013年12月9日号, pp. 30-49.
- 3) 稲葉, 桐本, “車載用ミリ波レーダー”, 自動車技術, vol. 64, no. 2, pp. 74-79 (2010).
- 4) H. Sato et al. “Development of 77 GHz millimeter wave passive imaging camera”, IEEE Sensors 2009 Conference Proceedings, pp. 1632-1635.
- 5) S. Takahashi et al. “Preparation and characterization of isotactic polypropylene/MgO composites as dielectric materials with low dielectric loss”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 121, 606-610 (2013).
- 6) JIS R 1641 “ファインセラミックス基板のマイクロ波誘電特性の測定方法” (2007).
- 7) D. E. Aspnes, “Local-field effects and effective-medium theory: a microscopic perspective”, *Am. J. Phys.*, 50, 704-709 (1982).
- 8) X. Wang, D. Xue, “Direct observation of the shape evolution of MgO whiskers in a solution system”, *Mater. Lett.*, 60, 3160-3164 (2006).
- 9) S. Takahashi et al. “Dielectric and thermal properties of isotactic polypropylene/hexagonal boron nitride composites for high-frequency applications”, *J. Alloys Compd.*, 615, 141-145 (2014).

### Captions

- Fig. 1 Applications of high frequency technologies  
 Fig. 2 Dielectric materials for high frequency applications  
 Fig. 3 Dielectric loss tangent of iPP/MgO composites  
 Fig. 4 Dielectric constant of iPP/MgO composites  
 Fig. 5 Effective medium theory  
 Fig. 6 (a)SEM image of MgO whisker, (b)  $\tan \delta$  values, (c) temperature coefficient of  $\epsilon_r$ , (d) coefficient of thermal expansion of iPP/MgO whisker composites  
 Fig. 7 (a) Dielectric properties, (b) thermal conductivity, (c) SEM images of fracture surface of iPP/hBN composites